

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-273758

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 平成2年(1990)11月8日

G 03 G 9/087

7144-2H G 03 G 9/08 384

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 重合トナーの製造方法

⑱ 特 願 平1-95155

⑲ 出 願 平1(1989)4月17日

⑳ 発 明 者	中 村 達 哉	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉑ 発 明 者	田 川 玲 子	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉒ 発 明 者	森 裕 美	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
㉓ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
㉔ 代 理 人	弁理士 豊田 善雄	外1名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

重合トナーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくともワックスを含有する重合性単量体系を水相中で懸濁重合することにより得られる重合トナーの製造方法であって、重合性単量体の重合度が70～95%になったとき、重合過程における反応温度を該ワックスの融点以上に昇温することとを特徴とする重合トナーの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法に用いられるトナーの製造方法に関する。

## 〔従来の技術〕

電子写真法は米国特許第2,297,691号明細書等に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像

をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写部材にトナー画像を転写した後加熱・圧力或は溶剤蒸気等により定着し複写物を得る。又、トナーを用いて現像する方法、或はトナー画像を定着する方法としては、従来各種の方法が提案され、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

従来、これらの目的に用いるトナーは一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

この製造方法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、即ちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。ところがこういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉碎した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな

割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生ずる。更に、この様に脆性の高い材料は、複写機等現像用を使用する際、更に微粉碎ないし粉化を受け易い。又、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の割合によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならない。又、破断面に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

一方、これら粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤更に必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解又は分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行なわせ、所望の粒径

を有するトナー粒子を得る。

この方法は粉碎工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく軟質の材料を使用することが出来、又、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。

また、懸濁重合法の場合重合性単量体系を水相中にて懸濁重合を行なうという性格上、該重合性単量体系中の極性成分は粒子の表層近傍へ、非極性成分（ワックス等）は粒子の内部へ偏在し、類似カプセル構造を形成することから得られるトナーは耐ブロッキング性に優れている。しかしながら、近年の複写機の高機能化等に伴ない、トナーに対し耐ブロッキング性の更なる向上が求められている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述の如き要求を満足する耐ブロッキング性に優れたトナーの製造方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明の重合トナーの製造方法は、上述の問題点を解決するために開発されたものであり、より詳しくは、少なくともワックスを含有する重合性単量体系を水相中で懸濁重合することにより得られる重合トナーの製造方法であって、重合性単量体の重合度が70～95%になったとき、重合過程における反応温度を該ワックスの融点以上に昇温することにより達成される。

以下、本発明を詳細に述べる。

本発明者等は鋭意検討の結果、懸濁重合を行なう際一部の重合性単量体系が乳化状態となり、サブミクロンオーダーの微粉を生成し該微粉が懸濁重合により得られた重合トナーの表面に存在することで耐ブロッキング性が低下していることに着目した。即ち、ワックスを含有した微粉が該重合トナー表面へ存在していることが耐ブロッキング性を低下させているものと考え、該微粉中のワックスを該重合トナー内部へ移行させるべく、重合性単量体の重合度が70～95%になったとき重合過程における反応温度を、該ワックスの融点以上に

昇温し、ワックスの分子運動を活発化させる。非極性であるワックスは極性の大きい水系媒体との界面からより遠ざかることで系内のエネルギーをより安定化できるため分子運動を活発化することで該微粉側からより非極性成分の多い該重合トナー内部への移行が可能となる。

その結果として耐ブロッキング性に優れたトナーが得られることを見い出し、本発明に達した。

重合性単量体の重合度が70%未満のとき重合過程における反応温度を上げた場合、バインダー樹脂中の低分子量成分が多くなり耐ブロッキング性が著しく低下する。また95%以上になって反応温度を上げた場合は、重合がかなり進んでおり粘性が高くなっているためワックスの移行が充分に行なわれない。

本発明に用い得るワックスとしては、融点が55～70℃の範囲にあるパラフィン系炭化水素が好ましく用いられる。例えばパラフィンワックスとしては、日本石油製や日本精製製の製品が有り、

また分枝状パラフィンワックスとしては、マイクロクリスタリンワックス（日本精蠟製）、マイクロワックス（日本石油製）などがある。

また、ワックスの添加量は重合体100重量部に対して1～30重量部が好ましい。

重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)の如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、イソプロピルパーオキシカーボネート、キュメンハイドロパーオキシド、2,4-ジクロリルベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如き過氧化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、一般には、重合性単量体の重量の約0.5～10%の開始剤で十分である。

本発明中のトナーに適用できる重合性単量体としては、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エチルスチレン等のスチレン及びその誘導体；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのメタクリル酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロロエチル、アクリル酸フェニルなどのアクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体などのビニル系単

本発明で用いられる重合トナーは以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中にワックス、着色剤、重合開始剤等その他の添加剤を加え超音波分散機、ホモジナイザーなどによって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、懸濁安定剤を含有する水相（即ち連続相）中に通常の攪拌機又はホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μ以下の大きさを有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤の作用によりほぼその状態が維持される様攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行なえば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～70℃の温度に設定して重合を開始し、重合性単量体の重合度が70～95%になった時点で、ワックスの融点以上に重合温度を昇温し、重合を行なう。

反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄、濾過により回収し乾燥する。懸濁重合法においては、通常モノマー100重量部に対して水300～3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

量体がある。

これらのモノマーは単独ないし混合して使用しうる。上述したモノマーの中でも、スチレン又はスチレン誘導体を単独で、または他のモノマーと混合して重合性単量体として使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点で好ましい。

また、単量体の重合時に、添加剤として極性基を有する重合体、共重合体を添加して単量体を重合することがより好ましい。本発明においては、重合時に極性基を有する重合体、共重合体または環化ゴムを加えた重合性単量体系を該極性重合体と逆荷電性の分散剤を分散せしめた水相中に懸濁させ重合させることが好ましい。即ち、重合性単量体系中に含まれるカチオン性又はアニオン性重合体、共重合体又は環化ゴムは水相中に分散している逆荷電性のアニオン性又はカチオン性分散剤と重合進行中のトナーとなる粒子表面で静電的に引き合い、粒子表面を分散剤が覆うことにより粒子同士の合一を防ぎ安定化せしめると共に、重合時に添加した極性重合体がトナーとなる粒子表

層部に集まるため、一種の殻の様な形態となり、得られた粒子は擬似的なカプセルとなる。比較的高分子量の極性重合体、共重合体または環化ゴムを用い、トナー粒子にブロッキング性、現像耐摩耗性の優れた性質を付与する一方で、内部では比較的低分子量で定着特性向上に寄与する様に重合を行なう事により、定着性とブロッキング性という相反する要求を満足するトナーを得ることができる。本発明に使用し得る極性重合体（極性共重合体を包含する）及び逆荷電性分散剤を以下に例示する。

(i) カチオン性重合体としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート等含窒素単量体の重合体もしくはスチレン、不飽和カルボン酸エステル等と該含窒素単量体との共重合体がある。

(ii) アニオン性重合体としてはアクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸等の不飽和カルボン酸、不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸の無水物、

ドン、ローダミンB、フタロシアニンブルーなどがある。

また、トナーを磁性トナーとして用いるために、磁性粉を含有せしめてもよい。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、フェライトなどの化合物がある。

特にカーボンブラックや磁性粉を用いる場合は疎水化処理を施した方がより好ましい。

また流動性改質剤をトナー粒子と混合（外添）して用いても良い。流動性改質剤としてはコロイダルシリカ、脂肪酸金属塩、テフロン微粉末などがある。また増量の目的で炭酸カルシウム、微粉末状シリカ等の充填剤を0.5～20重量%の範囲でトナー中に配合してもよい。

重合度は下式より求めた。

$$\text{重合度}(\%) = \frac{y - x \cdot \frac{c}{a}}{x \cdot \frac{b}{a}} \times 100$$

ニトロ系単量体の重合体がある。

(iii) アニオン性分散剤としては、アエロジル#200、#300、#380（日本アエロジル社製）等のコロイダルシリカがある。

(iv) カチオン性分散剤としては酸化アルミニウム、アミノアルキル変性コロイダルシリカ等の親水性正帯電性シリカ微粉末等がある。極性重合体のかわりに環化ゴムを使用しても良い。

このような分散剤は重合性単量体100重量部に対して0.2～20重量部が好ましい。さらに好ましくは0.3～15重量部である。

一方、必要に応じて添加される荷電制御性物質としては、一般公知のものが用いられる。例えば、ニグロシン、炭素数2～16のアルキル基を含むアジン系染料、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、ジアルキルサリチル酸の金属錯塩等が用いられる。

トナーに用いる着色剤としては、公知のものがすべて使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ニグロシン、ベンジジンイエロー、キナクリン

a : 反応液全重量（分散媒系+単量体系）  
b : 単量体仕込み重量  
c : 固形成分仕込み重量  
（分散剤、染料、荷電制御剤、ワックス等）  
x : サンプル重量  
y : 乾燥（150℃/真空）1時間後のサンプル重量

なお、サンプル乾燥前にサンプルに対して1重量%の重合禁止剤MEHQを添加した。また重合度は有効数字2ケタで求めた。

#### [実施例]

以下、実施例にもとづき詳細に説明する。尚、部数はすべて重量部であり、得られたトナーの物性値は表1にまとめた。

#### 実施例1

スチレン	170部
2-エチルヘキシルアクリレート	30部
環化ゴム [アルベックスCK-450 (ヘキストジャパン製)]	10部
バラフィンワックス [融点 155℃ (日本精蠟製)]	32部

銅フタロシアニンブルー	10部
架橋剤[NK-2G(新中村化学製)]	1部
開始剤[V-65(和光純薬製)]	10部

上記処方を容器中で60℃に加温、溶解又は分散し、単量体系を調整した。

別途イオン交換水1200mlにアミノアルキル変性コロイダルシリカを10g加え、塩酸でpH6に調整した分散媒系に上記単量体組成物を投入し窒素雰囲気下60℃でTK式ホモミキサーを用いて8,000rpmで60分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。パドル攪拌翼で60℃、加熱攪拌し、重合度が70%を超過したことを確認した時点で重合温度を80℃に昇温し加熱攪拌を続け、重合を完了した。測定の結果、重合度は75%であった。

その後、反応生成物を冷却し水酸化ナトリウムを加え、分散剤を溶解し濾過、水洗、乾燥することにより重合トナーを得た。

#### 実施例 2

スチレン	150部
カーボンブラック	10部

ホモミキサーを用いて8,000rpmで60分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。パドル攪拌翼で70℃、加熱攪拌し重合度が80%を超過したことを確認した時点で重合温度を80℃に昇温し、加熱攪拌を続け重合を完了した。測定の結果、重合度は85%であった。その後、反応生成物を冷却し、水酸化ナトリウムを加え分散剤を溶解し濾過、水洗、乾燥することにより重合トナーを得た。

#### 実施例 3

スチレン	170部
2-エチルヘキシルアクリレート	30部
パラフィンワックス [融点 155°F(日本精蠟製)]	32部
架橋剤[NK-2G(新中村化学製)]	3部
スチレン-ジメチルアミノエチル メタクリレート共重合体 (モノマー比9:1, $M_n = 20,000$ )	2部
磁性体[ブレンアクトKR-138S(味の素) 5%処理BL-200(チタン工業)]	140部

上記処方の成分を容器中で70℃に加温し、超音波分散器(10kHz, 200W)を用いて、溶解、分散

[リーガル400R(キャボット社製)]

アルミニウムカップリング剤 [AL-M(味の素社製)]	0.2部
--------------------------------	------

上記処方を70℃に加温した超音波分散器(日本精機製作所製, RUS-300, 周波数20kHz, 出力30W)で15分間分散し、カーボンブラックの残水処理を行なった。

次に

上記処理液	150部
2-エチルヘキシルアクリレート	50部
パラフィンワックス [融点 155°F(日本精蠟製)]	32部
開始剤[V-601(和光純薬製)]	10部
架橋剤[NK-2G(新中村化学製)]	4部
スチレン-ジメタクリレート共重合体 (モノマー比9:1, $M_n = 20,000$ )	10部

を添加して70℃に加温、溶解又は分散し単量体系を調整した。

別途イオン交換水1200mlにアミノアルキル変性コロイダルシリカ10gを加えた分散媒系に上記単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下70℃でTK式ホ

して単量体混合物とした。更に70℃に保持しながら開始剤V-601(和光純薬製)10部を加えて溶解し、単量体組成物を調整した。

別途、イオン交換水1200mlにアエロジル#200(日本アエロジル製)10部を加え、更にNaCO<sub>3</sub>を2部を加え、70℃に加温しTK式ホモミキサーを用いて10,000rpmで15分間分散させた。更にAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 2.2部を加え10,000rpmで15分間分散させ、分散媒を調整した。これに上記単量体組成物を投入し、窒素雰囲気下70℃でTK式ホモミキサーを用いて10,000rpmで60分間攪拌し、単量体組成物を造粒した。パドル攪拌翼で70℃、加熱攪拌し、重合度が85%を超過したことを確認した時点で重合温度を80℃に昇温し、加熱攪拌を続け重合を完了した。測定の結果、重合度は90%であった。その後、反応生成物を冷却し、水酸化ナトリウムを加え、分散剤を溶解し濾過、水洗、乾燥することにより重合トナーを得た。

#### 比較例 1

重合温度を途中で変化させず、他は実施例1と

同様にして重合トナーを得た。

#### 比較例 2

重合温度を途中で変化させず、他は実施例 2 と同様にして重合トナーを得た。

#### 実施例 3

重合温度を途中で変化させず、他は実施例 3 と同様にして重合トナーを得た。

表 1 : 重合トナーの物性

		粒径 <sup>*1</sup> ( $\mu\text{m}$ )	トリボ <sup>*2</sup> ( $\mu\text{c/g}$ )	耐ブロッキング 性 <sup>*3</sup> (50℃)	
				3 日	1 週間
実 施 例	1	10.5	- 20	○	○
	2	11.2	- 14	○	○~△
	3	7.8	+ 12	○	○
比 較 例	1	10.0	- 21	○	×
	2	11.8	- 13	○~△	×
	3	8.1	+ 12	○	○~△

\*1 : コールターカウンターによる体積平均粒径  
(アパーチャー径100 $\mu\text{m}$ )

\*2 : 鉄粉(200/300メッシュ)に対するブローオフ

#### 法

\*3 : 50℃の恒温槽中に、3日、又は1週間放置したトナーが、ブロッキングしなければ○、ブロッキングした場合は×とした。

#### [発明の効果]

以上の説明から明らかなように本発明の製造方法による重合トナーは極めて耐ブロッキング性に優れている。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 豊田 善雄

〃 渡辺 敬介